

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2 806 299

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 00 03250

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.03.00.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.09.01 Bulletin 01/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : VIDAL LAURENT, TERRANOVA ERIC
et SABELLE STEPHANE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES DE
PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT PYRROLIDINYLE.

⑤⑦ L'invention a pour objet de nouvelles compositions
pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques compre-
nant au moins un dérivé de paraphénylènediamine à grou-
pement pyrrolidinyle à titre de base d'oxydation, le procédé
de teinture et le kit de teinture mettant en oeuvre cette com-
position.

FR 2 806 299 - A1



L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture et le kit de teinture mettant en œuvre cette composition.

5

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

15

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

20

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

25

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

30

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui

peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

5 Dans le domaine de la coloration capillaire, la paraphénylènediamine et la paratoluylènediamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

10 Cependant, Il existe un besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation, (encore appelées développeurs), présentant un meilleur profil toxicologique que la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine, tout en permettant de conférer aux cheveux, d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des agents extérieurs

15 Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet GB 2 239 265, d'utiliser de la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine ou bien encore de la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine comme des remplaçants potentiels de la paraphénylènediamine et de paratoluylènediamine. Il en est de même pour les 2-(hydroxyalcoxy) paraphénylènediamines, (voir notamment le brevet US 5 538 516).

20

Cependant, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine présentent néanmoins l'inconvénient de conduire à une variété de nuances plus limitée et de conférer moins d'intensité de couleur, moins d'uniformité aux cheveux que la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine. Il en est de même pour les 2-(hydroxyalcoxy) paraphénylènediamines qui confèrent aux cheveux une couleur qui évolue et change au cours du temps.

30 Par ailleurs, il est connu dans la littérature, voir R.L. Bent et coll. , J.A.C.S. 73, 3100, 1951, que les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle non aromatique à 6 ou 7 chaînons carbonés ou hétérocycliques sont moins oxydables que les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est substitué par deux substituants dissymétriques,

qui sont eux-mêmes moins oxydables que les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est substitué par deux substituants symétriques.

5 Il est également mentionné dans le même article que le dérivé de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle non aromatique à 5 chaînons carboné est plus oxydable que chacun des dérivés cités ci dessus. Cette classe particulière de dérivés N-pyrrolidinique de paraphénylènediamine permet donc d'obtenir des réactions de condensation cinétiquement accélérées avec des coupleurs en milieu basique et oxydant par
10 rapport aux dérivés de paraphénylènediamine cités ci-dessus.

Cependant, les bases d'oxydation qui sont trop oxydables et qui réagissent avec des coupleurs selon des vitesses de réaction accélérées, conduisent généralement à la formation des colorants à l'extérieur de la fibre kératinique. Les
15 intensités, les ténacités et l'uniformité des colorations ainsi obtenues sur les cheveux sont généralement insuffisantes.

Toutefois, le brevet US 5,851,237 propose l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique
20 afin de remplacer la paraphénylènediamine. A ce titre, le même brevet propose très préférentiellement l'utilisation de la 1-(4-aminophényl)pyrrolidine comme substitut de la paraphénylènediamine.

Hors, il est connu dans la littérature que la 1-(4-aminophényl)pyrrolidine possède
25 une activité fortement allergène, (R.L. Bent et coll. , J.A.C.S. 73, 3100, 1951).

Le brevet US 5,993,491 propose également l'utilisation de dérivés N-(4-aminophényl)-2-(hydroxyméthyl)-pyrrolidines éventuellement substituées sur le noyau benzénique afin de remplacer la paraphénylènediamine. Comme
30 composés revendiqués très préférentiels, ledit brevet propose la N-(4-aminophényl)-2-(hydroxyméthyl)-pyrrolidine éventuellement substituée par un radical méthyle en position 3.

Cependant, il a clairement été établi que ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la paraphénylènediamine, du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur obtenue.

5

La demande de brevet JP 11158048 propose également des compositions de coloration capillaire offrant de bonnes propriétés d'étalement, de facilité d'application et de tenue au shampooing. Ces compositions tinctoriales contiennent au moins un composé choisi parmi des dérivés de
10 paraphénylènediamine éventuellement substitués par 1 à 4 substituants sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carboné ou parmi des dérivés de paraphénylènediamine éventuellement substitués par 1 à 4 substituants sur le noyau benzénique et dont
15 un des atomes d'azote est substitué par un radical Z_1 et un radical Z_2 , Z_1 étant un groupe alkyle, aryle ou un hétérocycle, et Z_2 étant un radical $-(CH_2-CH_2-O)-Z_3$ dans lequel Z_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, aryle ou un hétérocycle.

En terme de pouvoir colorant, de facilité d'application, d'uniformité de la coloration
20 obtenue et de ténacité notamment vis à vis de l'action des shampooings, il apparaît dans cette demande de brevet japonais que les dérivés préférés, à savoir la N-(3-isopropoxy-4-aminophényl)-2,5-diéthyl pyrrolidine, la N-(3-méthyl-4-aminophényl)-3-(2-hydroxyéthoxy) pyrrolidine et la N-(3-méthyl-4-aminophényl)-
25 2-méthyl-4-hydroxypyrrolidine se comportent comme des bases d'oxydation équivalentes aux dérivés de 4-aminoaniline dont l'atome d'azote est compris dans un cycle à 6 chaînons pipéridinique fonctionnalisé.

Cependant, il est connu que lorsque l'un des atomes d'azote des dérivés de
30 paraphénylènediamine est compris dans un cycle à 6 chaînons, l'énergie d'activation pour conduire à la forme oxydée quinone-imine correspondante est parmi des plus élevée en série paraphénylènediamine N,N-disubstituées. Cette donnée a pour conséquence que les réactions de condensation avec des coupleurs sont moins efficaces et confèrent aux cheveux des propriétés de

coloration insuffisante en terme d'intensité et d'uniformité de la couleur obtenue, comparativement à celles obtenues avec la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine.

5 Il en résulte que les solutions proposées dans la demande de brevet JP 11158048, au travers des dérivés de paraphénylènediamine ayant un atome d'azote compris dans un cycle pyrrolidinique fonctionnalisé, ne permettent pas de conférer des résultats tinctoriaux sur cheveux, équivalents à ceux obtenus avec la paraphénylènediamine ou la paratoluylènediamine.

10

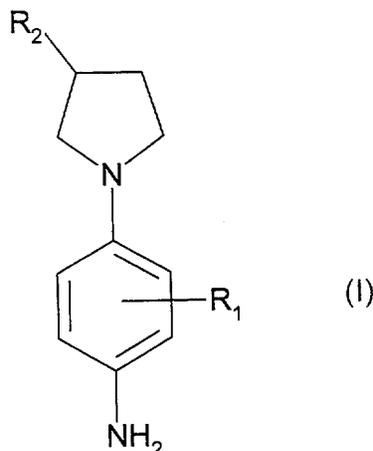
Il est donc clair qu'il existe un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux des colorations présentant d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété
15 de nuances, d'uniformité de la couleur (c'est à dire une faible sélectivité), et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement
20 inattendue et surprenante, que certains dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) définie ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, mais en outre qu'ils conduisent à des colorations particulièrement puissantes et peu sélectives. Ils permettent de plus
25 d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

30 L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de

paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

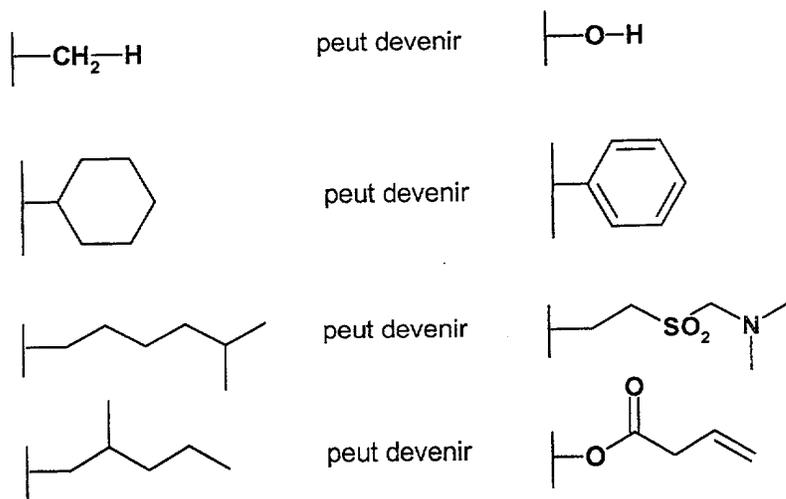
dans laquelle :

- 10 - R_1 représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène choisi parmi un atome de chlore et de brome ; un radical alkyle en C_1 - C_7 linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 5 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (les dites liaisons doubles pouvant éventuellement conduire à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre
- 15 ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbones peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ledit radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso. ;
- 20 - R_2 représente un radical hydroxyle, amino, un groupement $-OR_3$ dans lequel R_3 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C_1 - C_2 , amino ou aminoalkyle en C_1 - C_2 ; un groupement $-NR_4R_5$ dans lequel R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de
- 25 l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un

atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et peu sélectives, et présentent en outre d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention permettent de plus d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du radical R₁ peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et/ou que ledit radical R₁ peut contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



20 Parmi ces substituants, R₁ peut notamment représenter un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, ou 3-hydroxyéthoxy.

Parmi ces substituants, R_1 représente de préférence un atome d'hydrogène, un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, ou 2-hydroxyéthoxy.

- 5 Parmi ces substituants, R_1 représente encore plus préférentiellement un atome d'hydrogène, ou un radical méthyle.

Parmi ces substituants, R_2 représente de préférence un radical hydroxyle, acétoxy, amino, méthylamino, diméthylamino, ou 2-hydroxyéthylamino.

10

Parmi ces substituants, R_2 représente encore plus préférentiellement un radical hydroxyle ou amino.

- Parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule
15 (I) ci-dessus, on peut notamment citer la N-(4-aminophényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-éthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthoxyphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1,2-dihydroxy-
20 éthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-éthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthoxyphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la
25 N-(4-aminophényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-éthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthoxyphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-
30 3-méthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-éthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthoxyphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1-hydroxyéthyl)-

phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I), ainsi que leurs procédés de synthèse sont connus, voir notamment la demande de brevet DE 4 241 532 (AGFA).

10 Le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement pyrrolidinyle de formule (I) conforme à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

15 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

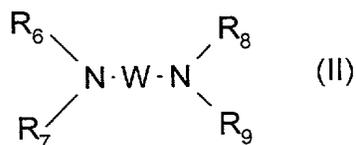
25 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

30 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

5

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



10

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

15

Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les composés de formule (I).

20

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles, les pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazoles, les pyrazol-5-ones, les pyridines, les indoles, les indolines, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles et les quinolines.

25

30 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le

1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro
 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino
 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le
 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphтол, le 2-méthyl-
 5 1-naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole,
 la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole
 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-
 diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-
 triazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de
 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et
 encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

15 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des
 composés de formule (I) telle que définie ci-dessus et des coupleurs définis
 ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie
 parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et
 parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines différentes
 20 des composés de formule (I) conforme à l'invention, les bis-
 phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les
 bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre
 25 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro
 paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl
 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl
 paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine,
 30 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)
 paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la
 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl
 paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl

paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, la 5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le
- 5 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino
- 10 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le
- 15 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthoxy-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthoxy-1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.
- 25 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), coupleurs et bases d'oxydation additionnelles) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.
- 30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité
5 suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

10 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi lesquelles on
15 peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la
20 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

25 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se
30 présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Enfin l'invention a également pour objet le produit coloré résultant de l'oxydation d'au moins un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus en présence d'au moins agent oxydant tel que défini précédemment et éventuellement en présence d'au moins un coupleur et/ou d'au moins une base d'oxydation additionnelle.

Ces produits colorés peuvent notamment se présenter sous la forme de pigments et être utilisés à titre de colorant direct pour la teinture directe des cheveux ou bien encore être incorporés dans des produits cosmétiques tels que par exemple dans des produits de maquillage.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES 1 A 6 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes :

Exemples	1	2	3	4	5	6
N-(4-aminophényl)-3-hydroxy-pyrrolidine, 2 HCl (composé de formule (I))	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	-	-	-
N-(4-amino-2-méthyl-phényl)-3-hydroxypyrrolidine, 2 HCl (composé de formule (I))	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	-
N-(4-amino-3-méthyl-phényl)-3-hydroxypyrrolidine, 2 HCl (composé de formule (I))	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
2,4-diamino 1-(β -hydroxy-éthoxy) benzène, 2 HCl (couleur)	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-
1,3-dihydroxy benzène (couleur)	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole	-	$3 \cdot 10^{-3}$ mole
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralise qsp	100 g					

5

(*) Support de teinture commun :

	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de	
10	matières actives (M.A.)	5,69 g M.A.
	- Acide oléique	3,0 g
	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la	
	dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO	7,0 g
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium	
15	à 55 % de M.A.	3,0 g M.A.
	- Alcool oléique	5,0 g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g

	- Propylèneglycol	3,5 g
	- Alcool éthylique	7,0 g
	- Dipropylèneglycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
5	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
	- Parfum, conservateur	q.s.
	- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,2 g

10

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale avec une quantité égale d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) et présentant un pH d'environ 3.

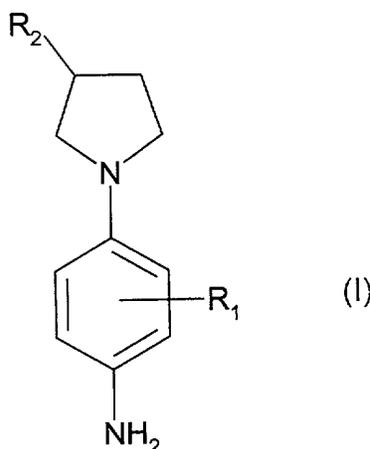
15 Chaque mélange obtenu présentait un pH d'environ 9,5 et a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS
1	Bleu
2	Blond irisé violacé cendré
3	Bleu clair cendré
4	Beige cendré très légèrement doré
5	Bleu légèrement mat
6	Gris cendré légèrement doré

REVENDEICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait
 5 qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène choisi parmi un atome de chlore et de brome ; un radical alkyle en C₁-C₇ linéaire ou ramifié (la ou
 15 les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 6 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (les dites liaisons doubles pouvant éventuellement conduire à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre
 20 ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbones peuvent être, indépendamment les uns des autres, substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes ; ledit radical R₁ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso. ;
- 25 - R₂ représente un radical hydroxyle, amino, un groupement -OR₃ dans lequel R₃ représente un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié substitué par un ou

plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂; un groupement -NR₄R₅ dans lequel R₄ et R₅ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié
5 substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la
10 formule (I), R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, ou 3-hydroxyéthoxy.

15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, ou 2-hydroxyéthoxy.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que dans la formule (I), R₂ représente un radical hydroxyle, acétoxy, amino, méthylamino, diméthylamino, ou 2-hydroxyéthylamino.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) sont choisis parmi la N-(4-aminophényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-éthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthoxyphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la
30 N-(4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1,2-dihydroxy-éthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-éthylphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la

N-(4-amino-3-méthoxyphényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(2-hydroxy-éthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-éthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-méthoxyphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-(2-hydroxy-éthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)phényl)-3-hydroxypyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-éthylphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-méthoxyphényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-(2-hydroxy-éthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, la N-(4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)phényl)-3-aminopyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

30

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino

2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy
2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino
1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy
benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le
5 sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy
indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy
4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole
5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-
triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, et leurs sels d'addition avec
10 un acide.

10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que le ou les
coupleurs représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition
tinctoriale.

15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les
coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition
tinctoriale.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation
additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines différentes des composés
de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 5, les bis-
phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les
25 bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les
bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids
total de la composition tinctoriale.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les

chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

5 15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

10

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

15

17. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

20

18. Produit coloré résultant de l'oxydation d'au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 en présence d'au moins un agent oxydant, et éventuellement en présence d'au moins un coupleur et/ou d'au moins une base d'oxydation additionnelle.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 583946
FR 0003250

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) * abrégé *	1-3,14, 15,17,18	A61K7/13
D,X	& JP 11 158048 A 15 juin 1999 (1999-06-15) * figure A1 *		
A	US 5 851 237 A (ANDERSON JAMES S ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * le document en entier *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
D,A	EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 décembre 1999 (1999-12-08) * page 3, ligne 17-45 * * page 4, ligne 47-50 * * page 7, ligne 48-51 *	1-18	
A	US 5 876 464 A (PAN YUH-GUO ET AL) 2 mars 1999 (1999-03-02) * revendication 1 *	1-18	
D,A	DE 42 41 532 A (AGFA GEVAERT AG) 16 juin 1994 (1994-06-16) * figure F1 *	1-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 janvier 2001		Sierra Gonzalez, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)